

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002363825 A**

(43) Date of publication of application: **18.12.02**

(51) Int. Cl. **D01F 6/94**
// D01F 6/70

(21) Application number: **2001168035**

(22) Date of filing: **04.06.01**

(71) Applicant: **DU PONT TORAY CO LTD**

(72) Inventor: **SUZUKI KATSUYA**
MIYAUCHI MICHIO
NISHIKAWA YUTAKA

(54) **POLYURETHANE ELASTIC FIBER AND METHOD
FOR PRODUCING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve dispersibility of a titanium oxide pigment in a polyurethane spinning solution and reduce spinning trouble such as yarn

breakage.

SOLUTION: This polyurethane elastic fiber is characterized as comprising the titanium oxide pigment coated with a sparingly water-soluble coating agent.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363825

(P2002-363825A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
D 0 1 F 6/94		D 0 1 F 6/94	A 4 L 0 3 5
// D 0 1 F 6/70		6/70	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-168035(P2001-168035)

(22) 出願日 平成13年6月4日 (2001. 6. 4)

(71) 出願人 000219266

東レ・デュポン株式会社

東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

(72) 発明者 鈴木 克哉

滋賀県大津市園山1丁目1番2号 東レ・

デュポン株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 宮内 理治

滋賀県大津市園山1丁目1番2号 東レ・

デュポン株式会社滋賀事業場内

(74) 代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン系弾性繊維およびその製造方法

(57) 【要約】

要約

【課題】 酸化チタン系顔料のポリウレタン紡糸原液中での分散性を向上させることができ、糸切れ等の紡糸トラブルを減少させること。

【解決手段】 水難溶性被覆剤で被覆されてなる酸化チタン系顔料を含有してなることを特徴とするポリウレタン系弾性繊維。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水難溶性被覆剤で被覆されてなる酸化チタン系顔料を含有してなることを特徴とするポリウレタン系弾性繊維。

【請求項2】前記水難溶性被覆剤が、炭素数8以上のカルボン酸と多価アルコールとが多価アルコールの水酸基の少なくとも1個を残して結合したアルコール性エステルおよび炭素数10以上の高級1価アルコールからなる群から少なくとも1種選ばれてなるものであることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタン系弾性繊維。

【請求項3】水難溶性被覆剤で被覆されてなる酸化チタン系顔料を含有する原液を紡糸することを特徴とするポリウレタン系弾性繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリウレタン系弾性繊維およびその製造方法に関する。

【0002】さらに詳しくは、酸化チタン系顔料のポリマー中での分散性を向上させ、紡糸性を向上させることが可能なポリウレタン系弾性繊維およびその製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】従来より、ポリウレタン系弾性繊維には、つや消し剤として酸化チタン系顔料が使用されている。

【0004】酸化チタン系顔料は一般に最終製造工程で分級、乾燥、粉碎を経て製品とされるが、乾燥の際に固溶、凝集粒子が形成され、かかる粗大粒子が残存して分散媒での分散性を悪化させる。

【0005】分散性を向上させるため、ボールミル、コロイドミル、ゼットミルなどで機械的に微粉碎することが試みられている。

【0006】しかしながら、酸化チタン系顔料のポリウレタン紡糸原液中での分散性は満足すべきものではなく、糸切れ等の紡糸トラブルが問題であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酸化チタン系顔料を含有しているにもかかわらず紡糸性の良好なポリウレタン系弾性繊維およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のポリウレタン系弾性繊維は、前記課題を解決するため、以下の手段を採用する。

【0009】すなわち、水難溶性被覆剤で被覆されてなる酸化チタン系顔料を含有してなることを特徴とするポリウレタン系弾性繊維である。

【0010】本発明のポリウレタン系弾性繊維の製造方法は、前記課題を解決するため、以下の手段を採用する。

【0011】すなわち、水難溶性被覆剤で被覆されてなる酸化チタン系顔料を含有する原液を紡糸することを特徴とするポリウレタン系弾性繊維の製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のポリウレタン系弾性繊維は、酸化チタン系顔料を含有してなるものである。

【0013】本発明において酸化チタン系顔料として、二酸化チタン顔料、希釈酸化チタン顔料（コンボジット酸化チタン顔料）、酸化チタン系固溶顔料（TiO₂-Sb₂O₃-NiO系黄色顔料）等が好ましい。

【0014】本発明において水難溶性被覆剤として、ポリウレタン紡糸原液中での分散性を向上させる観点から、炭素数8以上のカルボン酸と多価アルコールとが多価アルコールの水酸基の少なくとも1個を残して結合したアルコール性エステルおよび炭素数10以上の高級1価アルコールからなる群から選択された少なくとも一種が好ましい。

【0015】前記アルコール性エステルとして、エチレングリコールモノミリスチルエステル、プロピレングリコールモノラウリルエステルなどのグリコールのモノエステル、モノラウリン、モノバルミナン、モノリノレイン、ジステアリン、1-ミリスト-2-ステアリンなどのグリセリンのモノエステル、エリスリットモノミリスチルエステル、エリスリットジラウリルエステル、エリスリットトリミリスチルエステルなどのエリスリットのモノエステル、ジエステル、トリエステル、ペンタエリスリットモノオレイルエステル、ペンタエリスリットカプリルラウリルエステル、ペンタエリスリットトリステアリルエステルなどのペンタエリスリットのモノエステル、ジエステルおよびトリエステル、アラビットモノステアリルエステル、アラビットジバルミチルエステル、アラビットトリバルミチルエステル、アラビットテトララウリルエステルなどのアラビットのモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルなどが好ましく使用される。

【0016】また、前記高級1価アルコールとして、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ドデカノール-2、オレイルアルコール、リノレニルアルコールなどが好ましく使用される。

【0017】本発明において、水難溶性被覆剤で酸化チタン系顔料を被覆処理する方法として水難溶性被覆剤を溶剤に溶解したものの中に顔料を浸漬した後、溶剤を蒸散、乾燥する方法、溶剤に水難溶性被覆剤を溶解したものを酸化チタン系顔料に噴霧した後、溶剤を除去、乾燥する方法、または水難溶性被覆剤を液状態の微粒にして酸化チタン系顔料に混和する方法が好ましく採用され、特に水性媒質中で酸化チタン系顔料と液状の水難溶性被覆剤とを攪拌、混合した後、酸化チタン系顔料を分別、乾燥する方法が好ましく採用される。

【0018】本発明においては、粗大粒子を完全に除去してポリウレタン紡糸原液中での分散性を一層向上させる観点から、前記水難溶性被覆剤で被覆処理された酸化チタン系顔料を高速気体噴射式粉碎機により微粉碎することが好ましく行われる。

【0019】かかる高速気体噴射式粉碎機とは、高压の空気、蒸気、その他の気体をノズルにより噴出させた高速度の噴流を酸化チタン系顔料にあて、顔料粒子相互間、顔料粒子と機壁間の衝突、摩擦などの作用により微粉碎するものをいい、例えば、ジェットマイザー、ジェットバルベライザーなどが好ましく使用される。

【0020】そして本発明においては、粉碎前に比較して酸化チタン系顔料の色が汚損することを防止する観点から、かかる高速気体噴射式粉碎機の摩擦部分に金属の酸化物、炭化物、窒化物、硼化物またはけい化物を主体とする構造材を使用するのが好ましい。

【0021】かかる構造材として、アルミニウム、マグネシウム、けい素、ジルコニウム、ベリリウム、トリウム、リチウム、チタンなどの酸化物、ジルコニウム、チタン、トリウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、ウランなどの炭化物、窒化物、硼化物もしくはけい化物を主体とするものが好ましく使用され、長石、石英などを原料とし高温で焼成された硬質磁器、アルミナーシリカ系磁器、ジルコニアシリカ系磁器、マグネシアアルミナーシリカ系磁器、マグネシアアルミナ系磁器、酸化リチウムアルミナーシリカ系磁器などの特殊陶器、ガラスの微結晶化によって得られたパイロセラムなどの耐熱磁器、ザクロ石、紅桂石、瑪瑙などの硬度に富むものが好ましく使用される。これらの構造材は7モース硬度以上のものが好ましい。

【0022】本発明のポリウレタン系弾性繊維は、ポリウレタン紡糸原液を紡糸することにより得られる繊維をいう。

【0023】本発明におけるポリウレタン重合体は、ポリウレタン-ウレア共重合体であってもよいし、ポリウレタンとポリウレタン-ウレアの混合物もしくは共重合体であってもよい。

【0024】より具体的には、本発明におけるポリウレタン重合体は、2種類の型のセグメント：(a)長鎖のポリエーテル、ポリエステルセグメントであるソフトセグメントと(b)有機イソシアネートとジアミン鎖伸長剤またはジオール鎖伸長剤との反応により誘導された比較的短鎖のセグメントであるハードセグメントとを含有する。

【0025】通常、かかるポリウレタン重合体は、ヒドロキシル末端ソフトセグメント前駆体を有機イソシアネートでキャッピングすることによって得られるプレポリマー生成物をジアミンまたはジオールで鎖伸長させるプレポリマー法で得てもよいし、また、全ての原料を同

一浴に入れて重合させるワンショット法で得てもよく、またその他の方法で得てもよい。

【0026】典型的なポリエーテルソフトセグメントにはポリテトラメチレンエーテルグリコール（以下、PTMGと略す）、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン等から誘導されたもの、およびこれらの共重合体が含まれ得る。その中でもポリテトラメチレンエーテルグリコールから誘導されたポリエーテルが好ましい。典型的なポリエステルソフトセグメントには、(a)エチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、2, 2-ジメチルー1, 3-プロパンジオール等と(b)二塩基酸、たとえばアジピン酸、コハク酸等との反応性物が含まれ得る。

【0027】ソフトセグメントは、典型的なポリエーテルとポリエステルとから、またはポリカーボネートジオール、たとえば、ポリ（ペンタン-1, 5-カーボネート）ジオールおよびポリ（ヘキサン-1, 6-カーボネート）ジオール等から形成されたポリエーテルエステルのような共重合体であってもよい。

【0028】本発明で用いる有機イソシアネートの典型は、ビス（p-イソシアナートフェニル）-メタン（以下、MDIと略す）、トリレンジイソシアネート（以下、TDIと略す）、ビス（4-イソシアナートシクロヘキシル）-メタン（以下、PICMと略す）、ヘキサメチレンジイソシアネート、3, 3, 5-トリメチルー5-メチレンシクロヘキシルジイソシアネート等である。その中でも、特にMDIが好ましい。

【0029】種々のジアミン、たとえば、エチレンジアミン、1, 3-シクロヘキサジアン、1, 4-シクロヘキサジアン等がポリウレタンウレアを形成させるための鎖伸長剤に好適である。鎖停止剤は、ポリウレタンウレアの最終的な分子量の調節を助けるために反応混合物に含有させることができる。通常、鎖停止剤は活性水素を有する一官能性化合物、たとえば、ジエチルアミンを用いるのが好ましい。

【0030】また、鎖伸長剤としては、上記アミンに限定されることはなく、ジオールを用いてもよい。例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-ビス（β-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ビス（β-ヒドロキシエチル）テレフタレートおよびパラキシリレンジオール等である。ジオール鎖伸長剤は、1種のみジオールに限定されるわけではなく、複数種のジオールからなるものであってもよい。また、イソシアネート基と反応する1個の水酸基を含む化合物と併用していてもよい。この場合、このようなポリウレタンを得る方法については溶融重合法、溶液重合法など各種方法を

採用できる。重合の処方についても、特に限定されずに、たとえば、ポリオールとジイソシアネートと、ジオールからなる鎖伸長剤とを同時に反応させることにより、ポリウレタンを合成する方法等が挙げられ、いずれの方法によるものでもよい。

【0031】本発明においては、前記ポリウレタン重合体は溶媒を用いてポリウレタン溶液として使用することも好ましく、分散媒を用いてポリウレタン分散液として使用することも好ましく、さらにこれらの混合物を使用することも好ましい。

【0032】本発明においては、これらの溶液、分散液およびこれらの混合物を総称してポリウレタン紡糸原液（以下、原液と略称する）と称する。また、本発明では、溶媒、分散媒およびこれらの混合物を総称して媒体と称する。

【0033】ポリウレタン重合体を溶解させたり、分散させるために用いる溶媒もしくは分散媒などの媒体は、ポリウレタンに対して不活性なものであれば何を用いてもよいが、ポリウレタン重合体の溶解性が高いN、N-ジメチルアセトアミド（以下、DMAcと略す）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ビニルピロリドン等を用いるのが好ましい。

【0034】原液の濃度も特に限定されるものではないが、通常、25重量%以上80重量%以下の範囲が好ましい。

【0035】より好ましくは30重量%以上60重量%以下の範囲であり、さらに好ましくは35重量%以上55重量%以下の範囲である。

【0036】25重量%に満たないと乾式紡糸の際、溶媒等の蒸発に必要な熱量が多くなるため紡糸が困難となる傾向がある。

【0037】一方、80重量%を越えると原液の安定性が悪化し、その結果、紡糸性が悪化し、原液の安定性を向上させるため重合体の重合度を下げると糸質が低下する傾向がある。

【0038】原液の粘度は2500ポイズ以上5500ポイズ以下であることが好ましい。2500ポイズ以上の粘度があれば、乾式紡糸する際の粘度低下による糸切れも少なく紡糸性が良く、5500ポイズ以下の粘度であれば口金部分での圧損をある程度抑えることができるため、紡糸性や糸質を高めることができる。

【0039】なお、粘度の値は40℃における鋼球落下式粘度測定法によるものである。

【0040】本発明においては、かかる原液に前記の水難溶性被覆剤で被覆されてなる酸化チタン系顔料を含有させるものである。

【0041】さらに、原液にベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系等の耐侯剤、ヒンダードフェノール系等の酸化防止剤、酸化鉄等の各種顔料、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化セシウム、銀イオン

等を含有する機能性添加剤等を含有させることも好ましく行われる。

【0042】本発明のポリウレタン系弾性繊維は、原液を紡糸して得ることができる。採用され得る紡糸方法として乾式紡糸法、熔融紡糸法、湿式紡糸法等のいずれの方法であってもよい。

【0043】本発明においては、特に、乾式紡糸法が好ましく採用され得る。乾式紡糸の際の原液の温度、雰囲気温度、吐出速度、口金形状、糸条の引き取り速度等の紡糸条件は適宜選択し得る。口金の穴数は、1本以上の単糸を形成するため1個以上とするのが好ましい。

【0044】なお、本発明のポリウレタン系弾性繊維の繊維度、フィラメント数、断面形状等は用途に応じて適宜決定され得る。

【0045】また、平滑性や制電性等を付与するためシリコン系、鉱物油系等の繊維処理剤を付与することも好ましい。

【0046】前記繊維処理剤のポリウレタン系弾性繊維への付与は、主として紡糸等の製造工程で行われるのが好ましい。

【0047】付与方法は、ローラー法、ノズル法、スプレー法等を選ぶことができる。

【0048】本発明のポリウレタン系弾性繊維のセット性と応力緩和は、特にゴデローラーと巻取機との速度比の影響を受けやすいので、糸の使用目的に応じて適宜決定されるのが好ましい。

【0049】すなわち、所望のセット性と応力緩和を有するポリウレタン系弾性繊維を得る観点から、ゴデローラーと巻取機との速度比は1.15以上1.65以下の範囲として巻き取ることが好ましい。そして、特に高いセット性と、低い応力緩和を有するポリウレタン糸を得る際には、ゴデローラーと巻取機との速度比は1.15以上1.4以下の範囲がより好ましく、1.15以上1.35以下の範囲がさらに好ましい。

【0050】一方、低いセット性と、高い応力緩和を有するポリウレタン系弾性繊維を得る際には、ゴデローラーと巻取機との速度比は1.25以上1.65以下の範囲として巻き取ることが好ましく、1.35以上1.65以下の範囲がより好ましい。

【0051】また、紡糸速度は、得られるポリウレタン系弾性繊維の強度を向上させる観点から、450m/分以上であることが好ましい。

【0052】

【実施例】本発明を実施例によってさらに詳しく説明する。

【0053】〔実施例1〕ルチル型二酸化チタンを420g/lの濃度に分散、含有する水性スラリー5m³をタービン攪拌機を備えたタンクに入れ、十分に攪拌しつつエリスリットジミリスチルエステル（エリスリットジミリスチルエステル約39重量%、モノエステル約10

重量%およびトリエステル約25重量%を含む)52.5kgを添加し、これを60℃に加温しつつさらに約30分間十分に攪拌した。

【0054】被覆剤処理された二酸化チタンを濾過、乾燥した後、摩擦部分がアルミナ-マグネシア系磁器で焼付コーティングされた構造材である高速気体過流粉碎機により加熱水蒸気を高速気体として用い微粉碎し、平均粒子径0.25 μ mの酸化チタン系顔料として準備した。

【0055】ビスー(p-イソシアナートフェニル)ーメタン/テトラメチレンエーテルグリコール(数平均分子量1800)=1.58/1(モル比)の混合物を常法により90℃で約3時間反応してイソシアナート部分2.22%を含有するキャップドグリコールを調製した。このキャップドグリコールをN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)で希釈した。次にエチレンジアミンおよびジエチレンジアミンを含むDMAc溶液をキャップドグリコールのDMAc溶液に添加して室温で市販の高速攪拌装置を用いて混合し、鎖伸長させ、ポリマ中の固体分が35重量%であるDMAc溶液を得た。

【0056】このDMAc溶液に、含有量が1.6重量%となるように酸化チタン系顔料を添加してポリウレタン紡糸原液を調製した。

【0057】このポリウレタン紡糸原液を通常の乾式紡糸方法によって、ポリウレタン系弾性繊維(44デシテックス、4フィラメント)を巻き取った。

【0058】紡糸の際の糸切れ回数は1時間当たり0.01回と少なく、紡糸性は良好であった。

【0059】[比較例1]実施例1で使用したルチル型

二酸化チタンを被覆することなく濾過、乾燥した後、摩擦部分がアルミナ-マグネシア系磁器で焼付コーティングされた構造材である高速気体過流粉碎機により加熱水蒸気を高速気体として用い微粉碎し、平均粒子径0.25 μ mの酸化チタン系顔料として準備した。

【0060】ビスー(p-イソシアナートフェニル)ーメタン/テトラメチレンエーテルグリコール(数平均分子量1800)=1.58/1(モル比)の混合物を常法により90℃で約3時間反応してイソシアナート部分2.22%を含有するキャップドグリコールを調製した。このキャップドグリコールをN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)で希釈した。次にエチレンジアミンおよびジエチレンジアミンを含むDMAc溶液をキャップドグリコールのDMAc溶液に添加して室温で市販の高速攪拌装置を用いて混合し、鎖伸長させ、ポリマ中の固体分が35重量%であるDMAc溶液を得た。

【0061】このDMAc溶液に、含有量が1.6重量%となるように酸化チタン系顔料を添加してポリウレタン紡糸原液を調製した。

【0062】このポリウレタン紡糸原液を通常の乾式紡糸方法によって、ポリウレタン系弾性繊維(44デシテックス、4フィラメント)を巻き取った。

【0063】紡糸の際の糸切れ回数は1時間当たり0.3回よりも多く、紡糸性に劣っていた。

【0064】

【発明の効果】本発明により、酸化チタン系顔料のポリウレタン紡糸原液中での分散性を向上させることができ、糸切れ等の紡糸トラブルを減少させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 西河 裕

滋賀県大津市園山1丁目1番2号 東レ・デュポン株式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4L035 BB02 BB06 BB11 GG04 JJ05
KK01 KK03 KK05 MH03